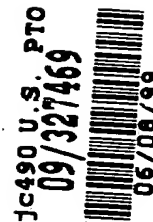


日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

# 5  
Priority  
Paper  
Q-1089  
Q.Co.1

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 6月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第165447号

出 願 人

Applicant (s):

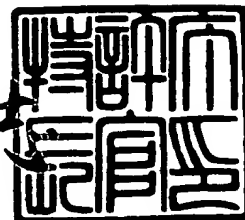
株式会社半導体エネルギー研究所

1999年 4月30日

特許庁長官

Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3027876

【書類名】 特許願

【整理番号】 P003912-02

【提出日】 平成10年 6月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明の名称】 半導体装置およびその作製方法

【請求項の数】 19

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

    【氏名】 山崎 舜平

【特許出願人】

    【識別番号】 000153878

    【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

    【代表者】 山崎 舜平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002543

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置およびその作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質珪素膜を形成する第 1 の工程と、  
前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第 2 の工程と、  
前記非晶質珪素膜にレーザー光を照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化  
する第 3 の工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 2】

非晶質珪素膜を形成する第 1 の工程と、  
前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第 2 の工程と、  
長方形状または正方形状のビーム形状を有するレーザー光を前記非晶質珪素膜の  
一方から他方に向かって移動させて照射し、前記非晶質珪素膜を順次結晶化させ  
て結晶性珪素膜を形成する第 3 の工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 3】

絶縁表面を有する基板上に非晶質珪素膜を形成する第 1 の工程と、  
前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第 2 の工程と、  
前記基板を移動させて、長方形状または正方形状のビーム形状を有するレーザー  
光を前記非晶質珪素膜の一方から他方に向かって照射し、前記非晶質珪素膜を順  
次結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第 3 の工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項 4】

非晶質珪素膜を形成する第 1 の工程と、  
前記非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に溶かして保  
持させる第 2 の工程と、  
ワンショットによるレーザーの照射面積が  $10 \text{ cm}^2$  以上であるレーザー光を前  
記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性

珪素膜を形成する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項5】

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を保持させる第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が $10\text{ cm}^2$ 以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項6】

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が $10\text{ cm}^2$ 以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

酸化性雰囲気中で加熱酸化処理を行って前記結晶性珪素膜の表面に酸化膜を形成し、前記酸化膜に前記触媒元素をゲッタリングさせることにより、前記結晶性珪素膜中に存在する前記触媒元素を除去または低減させる第4の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項7】

請求項6において、前記第4の工程の後、前記酸化膜を除去する第5の工程を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項8】

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が $10\text{ cm}^2$ 以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

前記結晶性珪素膜にリンまたはボロンの添加を選択的に行い、加熱処理を施して前記添加領域に前記触媒元素をゲッタリングさせることにより、前記結晶性珪素膜中に存在する前記触媒元素を除去または低減させる第4の工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項9】

請求項1乃至8のいずれか一において、前記第3の工程で行われるレーザー光を照射する際のパルス幅は、 $600\text{ nsec} \sim 1\text{ msec}$ であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項10】

請求項1乃至9のいずれか一において、前記第3の工程で行われるレーザー光を照射する際のレーザーエネルギー密度は、 $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項11】

請求項1乃至10のいずれか一において、前記触媒元素として、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Au、Ge、Pb、Inから選ばれた一種または複数種類のものが用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項12】

請求項1乃至11のいずれか一において、前記非晶質珪素膜の代わりに珪素を主成分とした非晶質膜が用いられることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項13】

請求項1乃至12のいずれか一において、前記非晶質珪素膜を結晶化させた結晶性珪素膜中の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶であることを特徴とする半導体装置の作製方法。

【請求項14】

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって、  
前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして保持させ、レーザー光または強光を照射することにより形成された

ものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 15】

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を保持させ、レーザー光または強光を照射することにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 16】

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして選択的に保持させ、レーザー光または強光を照射することにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 17】

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を選択的に保持させ、レーザー光または強光を照射することにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【請求項 18】

請求項 14 乃至 17 のいずれか一において、前記触媒元素として、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Au、Ge、Pb、In から選ばれた一種または複数種類のものが用いられることを特徴とする半導体装置。

【請求項 19】

請求項 14 乃至 18 のいずれか一に記載の半導体装置において、前記結晶性珪素膜の少なくとも一部の領域の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶であるこ

とを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本願発明は、絶縁表面を有する基板上に薄膜トランジスタ（以下、TFTと略記する）を配置して構成される半導体装置の構成に関する。なお、本明細書において半導体装置とは、半導体を利用して機能しうる装置全般を指し、電気光学装置、半導体回路および電子機器は全て半導体装置の範疇に含まれる。

【0002】

【従来の技術】

近年、絶縁表面を有する基板上にTFTを形成し、電気回路を構成する技術が急速に発達している。現状では液晶表示装置（液晶パネル）のスイッチング素子としてTFTを用いる例が多い。TFTの最も重要な部分である活性層は、半導体薄膜で形成される。半導体薄膜としてはこれまで非晶質珪素膜（アモルファスシリコン膜）が多用されてきたが、より動作速度の速いTFTの需要が高まり、結晶性珪素膜（ポリシリコン膜）が主流になってきている。

【0003】

従来の結晶性珪素膜を作製する方法としては、固相成長法（熱アニール法）やレーザーアニール法が知られている。

【0004】

固相成長法は、最低でも600℃の温度が要求されるため、耐熱性の高い高価な石英基板を用いることが必要であり、安価なガラス基板を用いることが困難であった。また、固相成長法は、結晶化にムラが生じやすく、必要とする結晶性を広い範囲にわたって得ることが困難であった。

【0005】

一方、レーザーアニール法は、基板に熱ダメージを与えることなく、550℃以下のプロセス温度で結晶化を行うことができるため、安価なガラス基板を用いることができ、TFTの集積回路の低コスト化に適したものであった。また、従来のレーザーアニール法は、レーザー光の照射面積が小さいため、部分的には高い

結晶性を得ることができるが、広い面積にわたり、良好なアニール効果を得ることが困難である。特に、良好な結晶性を得るような条件でのレーザー光の照射は不安定になりやすかった。

【0006】

このような問題を解決する一つ的手段として、本発明人の発明である所定の触媒元素を用いて結晶化を促進させる方法がある。

【0007】

この方法は、非晶質珪素膜にニッケルに代表される触媒元素を導入し、その後に加熱処理を加えて結晶性珪素膜を得る方法である。この方法では、ガラス基板が利用できる600℃程度以下の加熱処理によって、広い範囲にわたり、良好なアニール効果を得ることができる。

【0008】

この方法は、上記固相成長法と比較して処理時間は短い、数時間の処理時間が必要であった。そのため、処理時間の極めて短い上記レーザーアニール法と比較すると量産性の点で劣っていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解消し、非晶質珪素膜を短時間で結晶化して、広い面積にわたって高い結晶性を有する結晶性珪素膜の新規で且つ極めて有用な作製方法を提供することを目的とする。

【0010】

また、本発明は、本発明を利用して得られた結晶性珪素膜を用いた高い特性を有する半導体装置およびその作製方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本明細書中で開示する発明の第1の構成は、  
非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、  
前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、  
前記非晶質珪素膜にレーザー光を照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶



化する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0012】

また、本明細書中で開示する他の発明の第2の構成は、

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、

長方形状または正方形状のビーム形状を有するレーザー光を前記非晶質珪素膜の一方から他方に向かって移動させて照射し、前記非晶質珪素膜を順次結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0013】

また、本明細書中で開示する他の発明の第3の構成は、

絶縁表面を有する基板上に非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、

前記基板を移動させて、長方形状または正方形状のビーム形状を有するレーザー光を前記非晶質珪素膜の一方から他方に向かって照射し、前記非晶質珪素膜を順次結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0014】

また、本明細書中で開示する他の発明の第4の構成は、

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に溶かして保持させる第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が  $10 \text{ cm}^2$  以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0015】

また、本明細書中で開示する他の発明の第5の構成は、

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を保持させる第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が  $10\text{ cm}^2$  以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0016】

また、本明細書中で開示する他の発明の第6の構成は、

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が  $10\text{ cm}^2$  以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

酸化性雰囲気中で加熱酸化処理を行って前記結晶性珪素膜の表面に酸化膜を形成し、前記酸化膜に前記触媒元素をゲッタリングさせることにより、前記結晶性珪素膜中に存在する前記触媒元素を除去または低減させる第4の工程と、

を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0017】

上記第6の構成において、前記第4の工程の後、前記酸化膜を除去する第5の工程を有することを特徴としている。

【0018】

また、本明細書中で開示する他の発明の第7の構成は、

非晶質珪素膜を形成する第1の工程と、

前記非晶質珪素膜に珪素の結晶化を助長する触媒元素を保持する第2の工程と、

ワンショットによるレーザーの照射面積が  $10\text{ cm}^2$  以上であるレーザー光を前記非晶質珪素膜に照射することにより、前記非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜を形成する第3の工程と、

前記結晶性珪素膜にリンまたはボロンの添加を選択的に行い、加熱処理を施して

前記添加領域に前記触媒元素をゲッタリングさせることにより、前記結晶性珪素膜中に存在する前記触媒元素を除去または低減させる第4の工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の作製方法である。

【0019】

また、上記各構成のいずれかにおいて、前記第3の工程で行われるレーザー光を照射する際のパルス幅は、 $600\text{ nsec} \sim 1\text{ msec}$ である。

【0020】

また、上記各構成のいずれかにおいて、前記第3の工程で行われるレーザー光を照射する際のレーザーエネルギー密度は、 $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ である。

【0021】

また、上記各構成のいずれかにおいて、前記触媒元素として、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Au、Ge、Pb、Inから選ばれた一種または複数種類のものが用いられることを特徴としている。

【0022】

また、上記各構成のいずれかにおいて、前記非晶質珪素膜の代わりに珪素を主成分とした非晶質膜が用いられる。

【0023】

また、上記各構成のいずれかにおいて、前記非晶質珪素膜を結晶化させた結晶性珪素膜中の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶である。

【0024】

また、本明細書中で開示する他の発明の第8の構成は、

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして保持させ、レーザー光または強光を照射することにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置である。

【0025】

また、本明細書中で開示する他の発明の第9の構成は、

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を保持させ、レーザー光または強光を照射することにより形成されたものであることを特徴とする半導体装置である。

【0026】

また、本明細書中で開示する他の発明の第10の構成は、

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を溶媒に解かして選択的に保持させ、レーザー光または強光を照射することにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置である。

【0027】

また、本明細書中で開示する他の発明の第11の構成は、

結晶性珪素膜を用いた活性領域が絶縁表面上に設けられた半導体装置であって

前記活性領域は、非晶質珪素膜に接して珪素の結晶化を助長する触媒元素を含む化合物を選択的に保持させ、レーザー光または強光を照射することにより前記保持させた領域からその周辺領域へと結晶成長が行われたものであることを特徴とする半導体装置。

【0028】

また、上記第8乃至第11の構成のいずれか一において、前記触媒元素として、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Au、Ge、Pb、Inから選ばれた一種または複数種類のものが用いられることを特徴としている。

【0029】

また、上記第8乃至第11の構成のいずれか一において、前記結晶性珪素膜の少なくとも一部の領域の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶である。

## 【0030】

## 【発明の実施の形態】

本発明の結晶性珪素膜の形成方法に関する実施形態を、図1に示す工程図を用いて説明する。

## 【0031】

まず、絶縁表面を有する基板101上に非晶質珪素膜102を形成する。(図1(A))

## 【0032】

上記基板101としては、特に限定はなく、ガラス基板、石英基板、セラミックス基板、半導体基板等を用いることができる。また、平坦性を向上するために、これらの基板上に下地膜を設ける構成としてもよい。下地膜は、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化窒化珪素膜を利用することができる。本明細書中において、基板とは、下地膜をも含めた意味である。なお、非晶質珪素膜が設けられる基板または下地膜に不純物や凸凹部が存在していると、ランダムな結晶核が形成されやすいため、不純物の除去または平坦化処理を行うことが望ましい。

## 【0033】

上記非晶質珪素膜の膜厚は、約10～100nm(代表的には10～75nm、好ましくは15～50nm)の範囲から選択することができる。また、非晶質珪素膜の代わりに $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ )で示される半導体膜を用いても良い。このように、基本的には珪素を主成分とする半導体膜を用いる。なお、上記非晶質珪素膜102の形成は、プラズマCVD法や減圧熱CVD法、その他適宜の手法により行うことができる。

## 【0034】

次に、上記非晶質珪素膜102の表面に珪素の結晶化を助長する触媒元素を導入する。図1(B)においては、非晶質珪素膜102上に触媒元素を導入するために形成した膜または水溶液の膜を触媒元素含有層103として示している。(図1(B))

## 【0035】

上記珪素の結晶化を助長する触媒元素としてはFe、Co、Ni、Ru、Rh、

Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Au、Ge、Pb、Inから選ばれた一種または複数種類のものが用いられる。前記触媒元素の内、非晶質珪素膜中の拡散が侵入型拡散であるNiは、非常に拡散速度が早く、極めて良好な結晶性を得ることができる。なお、Geは、非晶質珪素膜中の拡散が置換型拡散であるが、本発明に使用することは可能である。

【0036】

また、上記触媒元素を導入する箇所としては、特に限定されないが、非晶質珪素膜の全面、または非晶質珪素膜の膜面における適宜箇所のスリット状の面に選択的に導入する。また、触媒元素を非晶質珪素膜の裏面に導入することもでき、さらに、非晶質珪素膜の表裏両面に導入することもできる。

【0037】

また、非晶質珪素膜に触媒元素を導入する方法としては、触媒元素を非晶質珪素膜の表面に接触させ得る方法、または非晶質珪素膜の内部に保持させ得る方法であれば特に限定されない。例えばスパッタ法、CVD法、プラズマ処理法、吸着法、イオン注入法、または触媒元素を含有した溶液を塗布する方法を使用することができる。このうち溶液を用いる方法は簡便であり、触媒元素の濃度調整が容易であるという点で有用である。

【0038】

金属塩としては各種塩を用いることができ、溶媒としては水のほか、アルコール類、アルデヒド類、エーテル類その他の有機溶媒、或いは水と有機溶媒の混合溶媒を用いることができ、また、それら金属塩が完全に溶解した溶液とは限らず、金属塩の一部又は全部が懸濁状態で存在する溶液であってもよい。

【0039】

金属塩の種類については、上記のように溶液又は懸濁液として存在し得る塩であれば有機塩や無機塩を問わず何れも使用できる。例えば、鉄塩としては臭化第1鉄、臭化第2鉄、酢酸第2鉄、塩化第1鉄、塩化第2鉄、フッ化塩化第2鉄、硝酸第2鉄、リン酸第1鉄、リン酸第2鉄等が挙げられ、コバルト塩としては、臭化コバルト、酢酸コバルト、塩化コバルト、フッ化コバルト、硝酸コバルト等が挙げられる。

## 【0040】

また、ニッケル塩としては、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蓚酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、ニッケルアセチルアセテート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、2-エチルヘキサン酸ニッケル等を挙げることができる。また、ルテニウム塩の例としては塩化ルテニウム等が、ロジウム塩の例としては塩化ロジウム等が、パラジウム塩の例としては塩化パラジウム等が、オスミウム塩の例としては塩化オスミウム等が、イリジウム塩の例としては3塩化イリジウムや4塩化イリジウム等が、白金塩の例としては塩化第2白金等が、銅塩の例としては酢酸第2銅、塩化第2銅、硝酸第2銅が、金塩の例としては3塩化金、塩化金等が挙げられる。

## 【0041】

また、触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することもある。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布する方法でもよい。

## 【0042】

また、触媒元素を含有させた溶液と被塗布面との濡れ性が低く、溶液を弾いてしまう場合には、熱酸化、UV光の照射、または過酸化水素による処理を行ない、非晶質珪素膜の表面に1～5 nm以下の薄い酸化膜を形成し、濡れ性を改善する方法が有効である。

## 【0043】

また、触媒元素の添加量は、非晶質膜の膜厚、触媒元素を導入する方法、触媒元素の種類、照射するレーザー光の条件（エネルギー密度、パルス幅等）等を考慮して適宜選択する。例えば、塗布方法を用い、触媒元素としてニッケルを用いた場合、10～10000 ppm、好ましくは100～10000 ppm（重量換算）の範囲のニッケルを含んだ溶液を塗布すればよい。このようにして得られた非晶質珪素膜における膜中のニッケル濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ となる。

## 【0044】

以上のようにして触媒元素を非晶質珪素膜に導入した後、レーザー光の照射により結晶化を行い結晶性珪素膜を形成する。(図1(C))

【0045】

用いるべきレーザーとしては、各種エキシマーレーザーのごとき紫外線レーザーや、Nd:YAGレーザー、Nd:ガラスレーザー、ルビーレーザーのごとき赤外線。可視光線レーザーがよい。いずれもパルスレーザーであることが好ましい。特に、紫外線のパルスレーザーである各種エキシマーレーザー光は、非晶質珪素によって、良く吸収され、量産性が高い。

【0046】

特に、本発明においては、大面積にレーザー照射可能な、大出力エネルギーを持ったレーザー装置を用いて、図11に示したように、レーザービームを長方形または正方形に成形し、一度の照射(ワンショット)で数 $\text{cm}^2$ ～数百 $\text{cm}^2$ の領域に均一なレーザー結晶化処理を非晶質珪素膜に施すことが望ましい。また、このレーザー光を照射するのに用いるレーザー照射装置のトータルエネルギーは、5J以上である。

【0047】

本発明においては、触媒元素を保持した非晶質珪素膜にレーザーエネルギー密度が $100\sim800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、パルス幅が $200\text{nsec}$ 以上、好ましくは $600\text{nsec}\sim1\text{msec}$ のレーザー光を照射し、結晶性珪素膜を形成する。

【0048】

なお、レーザー光を用いて非晶質珪素膜を結晶化させるには、結晶化最適温度帯での持続時間がある程度必要であるために、パルス幅を上記範囲とすることは有効である。一般に、パルス幅はレーザー固有のものであるので増減させることは難しいが、本発明ではこの問題を解決するために、上記レーザー装置を複数台連結し、各レーザー装置の同期をずらすことによって複数パルスの混合した状態をつくり出し、実質的にパルス幅を $200\text{nsec}$ 以上、好ましくは $600\text{nsec}\sim1\text{msec}$ とした。

【0049】



また、基板またはレーザー光の照射領域を一方向に移動させて、上記レーザー光（図 11 に示す）をある一定の速度で走査することによって、触媒元素を膜中に拡散させると同時に、連続的な一方向への結晶成長を行う。こうすることによって、レーザー光が照射されて熔融し結晶化する部分を移動させながら、ランダムな結晶核の発生を抑制し、短時間で結晶性珪素膜を得ることができる。なお、基板を移動させる速度（即ち、レーザー光の走査速度）を適宜調節し、非晶質珪素の結晶化速度との兼ね合いで、連続的に結晶成長を行い比較的大きな粒径を有する結晶を形成することも可能である。

【0050】

また、上記レーザー光の照射領域を少しずつ移動させ、非晶質珪素膜全面をぬりつぶすような重ね合わせ走査を行う方法を用いてもよい。この方法は、場所によっては、一度結晶化した領域に再度レーザー光が照射され再結晶化される。

【0051】

また、位相シフトマスク等を用いて、上記レーザー光の照射領域において熱平衡状態を保ったまま温度分布を形成し、連続的に結晶成長を行わせて粒径の大きな結晶を形成する方法を用いてもよい。

【0052】

また、レーザー光の吸収を向上するために、非晶質珪素膜の表面または裏面に反射防止膜や光吸収膜を設けてもよい。

【0053】

上記レーザー光を用いる代わりに、フラッシュランプを使用して短時間に 1000～1200℃（シリコンウェハーに設置されたモニターの温度）まで上昇させて試料を加熱する、いわゆる RTA（ラピッド・サーマル・アニール、または RTP（ラピッド・サーマル・プロセス）ともいう）等のいわゆるレーザーと同程度の強光を用いてもよい。

【0054】

また、レーザー光の照射の際、非晶質珪素膜の水素濃度は結晶化の均一性を左右する。従って、非晶質珪素膜の成膜工程とレーザー光の照射工程の間に、上記非晶質珪素膜の水素濃度を低減するための加熱工程を適宜加えた工程とすることが

好ましい。また、非晶質珪素膜の成膜条件を適宜変更し、水素濃度が低く、膜内における水素濃度が均一な非晶質珪素膜を得る工程とすることが望ましい。なお、他の不純物元素（酸素、炭素、窒素等）にも同様のことが言え、可能な限り低減することが好ましい。

【0055】

以上のような手段によって、触媒元素を非晶質珪素膜中に導入し、レーザー光の照射をおこなうことにより、広い範囲において、均一な結晶性珪素膜104を短時間で得ることができる。

【0056】

本発明を利用して形成された結晶性珪素膜の結晶形態について以下に説明する。

【0057】

従来の固相成長法で形成される結晶性珪素膜の結晶形態は、基板界面等からランダムに核が発生し、また、その核からの結晶成長もある程度の膜厚まではランダムに成長し、さらに厚い膜厚の薄膜については一般に(100)方向が基板に垂直方向に配列した柱状の結晶成長が行われることが知られている。

【0058】

上記従来の固相成長法に対して、本発明を利用して形成された結晶性珪素膜は、レーザー光が照射された際、触媒元素が拡散し、非晶質珪素膜に保持した触媒元素あるいは珪素と触媒元素との化合物が結晶核となり、一様な方向への結晶成長が行われている。また、本発明の結晶性珪素膜中の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶となっていた。

【0059】

即ち、本発明は、触媒元素を保持した非晶質珪素膜にレーザー光を照射することにより、短時間で結晶化できるだけでなく、従来と比較して本発明の結晶性珪素膜は、広い面積にわたり、結晶格子が連続性を有する高い結晶性を均一に得ることができる。

【0060】

なお、上記方法で得られた結晶性珪素膜の膜中や表面に保持された触媒元素は、結晶化を得るためには有用な役割を果たすが、結晶珪素膜形成後においては、

その存在が数々の問題を引き起こす可能性があるため、本発明人らの出願である特開平9-312260号公報、または特願平9-94607号公報に記載の技術を用いて除去または減少させることが望ましい。

## 【0061】

## 【実施例】

以下、本発明の実施例を詳細に説明するが、この実施例に限定されないことは勿論である。

## 【0062】

【実施例1】図1は本発明による結晶性珪素膜の作製過程の一実施例を示した図である。

## 【0063】

まず、絶縁表面を有する基板101上に下地膜（図示しない）を形成する。本実施例では、ガラス基板を用いた。下地膜は、酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化窒化珪素膜を100～300nmの膜厚で利用することができる。本実施例では、TEOSを原料に用い、酸化珪素膜を200nmの膜厚に形成した。なお、十分な平坦性を有していれば、下地膜は特に設けなくともよい。

## 【0064】

次に、基板上に膜厚20～100nmの非晶質珪素膜102を成膜する。（図1（A））本実施例においては、減圧熱CVD法によって50nmの膜厚に形成した。なお、減圧CVD法の代わりにプラズマCVD法等を用いてもよい。

## 【0065】

本実施例で減圧熱CVD法を用いたのは、そのほうが後に得られる結晶性珪素膜の膜質が優れているからであり、具体的には膜質が緻密であるからである。ここで非晶質珪素膜は、膜中の酸素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが望ましい。なぜなら、酸素濃度が上記範囲より高い場合は、非晶質珪素膜の結晶化を阻害するためである。また、不純物である窒素濃度や炭素濃度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが望ましい。また、水素濃度が高い場合も、非晶質珪素膜の結晶化を阻害するため、可能な限り水素濃度を低減する成膜条件を用いて成膜することが好ましい。

## 【0066】

次いで、非晶質珪素膜 102 を結晶化を助長させるために触媒元素としてニッケル元素を導入する。(図 1 (B)) ここでは、100 ppm (重量換算) のニッケルを含んだニッケル酢酸塩水溶液を非晶質珪素膜の表面に塗布することによってニッケル元素を導入した。なお、図 1 (B) では、このニッケル酢酸塩水溶液を触媒元素含有層 103 として示した。ここで、触媒元素を導入する前に、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理等を行なうことが望ましい。

## 【0067】

ニッケル元素の導入方法としては、上記のようにニッケル塩の溶液を用いる方法のほかに、スパッタ法、CVD 法、プラズマ処理法、吸着法等を用いることができる。これらの方法のうち、溶液を用いる方法が最も簡便であり、また触媒元素の濃度調整が簡単であるという点でも有用である。ニッケル塩としては、各種ニッケル塩を用いることができ、溶媒としては水のほか、アルコール類その他の有機溶媒、或いは水と有機溶媒の混合溶媒を用いることができる。

## 【0068】

本実施例では、ニッケル酢酸塩溶液を塗布することにより、水溶液の膜を形成した。この状態において、図示しないスピncerコーターを用いて余分な溶液を吹き飛ばした。このようにしてニッケル元素が非晶質珪素膜の表面に接して保持された状態とした。

## 【0069】

ただし、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合等は、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを均一に導入することができない。従って、この塗布工程の前に、熱酸化、UV 光の照射、または過酸化水素による処理を行ない、非晶質珪素膜の表面に 1 ~ 5 nm 以下の薄い酸化膜を形成し、濡れ性を改善することが好ましい。また、自然酸化膜をそのまま利用してもよい。

## 【0070】

次いで、非晶質珪素膜を結晶化させるためにレーザー照射を行い、結晶性珪素膜を得る。(図 1 (C)) 本実施例では、大面積にレーザー照射可能な、大出力

エネルギー（トータルエネルギー 15 J）を持ったレーザー装置（ソプラ社製の SAE LC）を用いて、一度の照射（1 ショット）で数  $\text{cm}^2$  ～数百  $\text{cm}^2$ 、好ましくは 10  $\text{cm}^2$  以上の領域にレーザー照射を行う。

## 【0071】

レーザー光としては、XeCl エキシマレーザー（波長 308 nm）を用いたが他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、パルス幅が 200 ns 以上、好ましくは 600 ns ～ 1 msec、エネルギー密度が 100 ～ 800  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、本実施例では 300  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  とし、ワンショットで約 6 cm × 6 cm の広い範囲の領域に照射した。

## 【0072】

また、図 11 に本実施例のレーザー照射工程の全体概略図を示した。図 11 中において、1100 は基板、1101 は触媒元素を保持した非晶質珪素膜、1103 はレーザー照射領域である。また、基板 1100 を移動させて上記レーザー光をある一定の速度で走査することによって、触媒元素を拡散すると同時に連続的な一方向への結晶成長を行い、非晶質珪素膜を結晶化させることが望ましい。また、このレーザー光の照射時に基板を 200 ～ 450℃ 程度に加熱することによって、さらに結晶化を促進させてもよい。

## 【0073】

このようにして、短時間で広い範囲にわたって良好な結晶性を有する結晶性珪素膜 104 を得ることができた。

## 【0074】

なお、特開平 7-235490 号公報には、基板加熱を行ない、反射防止膜が設けられた非晶質珪素膜に直接アニールを行って、多結晶シリコン薄膜を形成する技術が記載されているが、当該公報に記載されているレーザー光の条件等を本実施例に適用することは可能である。

## 【0075】

本実施例は、当該公報と比較して、触媒元素を用いているため、レーザー光が照射された際、非晶質珪素膜に保持した触媒元素あるいは珪素と触媒元素との化合物が結晶核となり、一様な方向への結晶成長を行うことができる。従って、当該

公報よりも結晶性が均一となる。なお、本実施例の結晶性珪素膜中の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶となっていた。

## 【0076】

本実施例は、触媒元素を保持した非晶質珪素膜にレーザー光を照射することにより、結晶化の速度を上げ、短時間で結晶化できるだけでなく、従来と比較すると、本発明の結晶性珪素膜は、広い面積にわたり、高い結晶性を均一に得ることができた。

## 【0077】

〔実施例2〕 本実施例は、実施例1とは異なる形態の結晶成長を行わせる例である。本実施例は、珪素の結晶化を助長する触媒元素を利用して、横成長と呼ばれる基板に平行な方向への結晶成長を行わせる方法に関する。図2は本実施例2の結晶性珪素膜の作製工程を示す図である。まずコーニング1737ガラス基板201上に下地膜（図示しない）として、減圧熱CVD法により、酸化窒化珪素膜を300nmの厚さに成膜した。該ガラス基板に代えて石英基板でもよいことは勿論である。

## 【0078】

次に、結晶性珪素膜の出発膜となる非晶質珪素膜202を減圧熱CVD法によって100nmの厚さに成膜した。なお、減圧熱CVD法の代わりにプラズマCVD法等を用いてもよい。次いで、図示しない酸化珪素膜を150nmの厚さに成膜し、それをパターニングすることにより、符号204で示されるマスクを形成した。このマスクは203で示される領域で開口が形成されている。この開口12が形成されている領域においては非晶質珪素膜202が露呈している。

## 【0079】

開口203は、図面の奥行から手前方向への長手方向に細長い長方形を有している。この開口203の幅は20 $\mu$ m以上とするのが適当であり、またその長手方向の長さは任意に決めればよいが、ここではその幅を30 $\mu$ m、長さを5cmとした。そして、重量換算で10ppmのニッケル元素を含む酢酸ニッケル水溶液を塗布した後、図示しないスピナーを用いてスピンドライを行って余分な溶液を除去した。こうしてニッケル元素が、溶液として、図2（B）の点線205で

示されるように、非晶質珪素膜 202 の露呈した表面に接して保持された状態が実現された。

#### 【0080】

溶液に含ませるニッケルの量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して 5 ppm ~ 10000 ppm、好ましくは 100 ppm ~ 10000 ppm (重量換算) とすることが望ましい。また、この時、非晶質珪素膜の膜中のニッケル濃度は、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  の範囲で存在させる。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度や耐フッ酸性に鑑みて決められる値である。

#### 【0081】

次に、水素を 3 容量% 含有した極力酸素を含まない窒素雰囲気中において、レーザー照射を行った。本実施例では、大面積にレーザー照射可能な、大出力エネルギーを持ったレーザー装置 (ソプラ社製の VEL) を複数台連結したシステムを用いて、一度の照射 (1 ショット) で数  $\text{cm}^2$  ~ 数百  $\text{cm}^2$ 、好ましくは 10  $\text{cm}^2$  以上の領域にレーザー照射を行う。なお、このレーザー照射を行う前に、マスクを除去する工程としてもよい。

#### 【0082】

レーザー光としては、XeCl エキシマレーザーを用いたが他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、パルス幅が 200 nsec 以上、好ましくは 600 nsec ~ 1 msec、エネルギー密度が 100 ~ 500 mJ/cm<sup>2</sup>、本実施例では 280 mJ/cm<sup>2</sup> とし、1 ショットで対角 4 インチの広い領域の領域に照射した。

#### 【0083】

また、基板を移動させて上記レーザー光をある一定の速度で走査することによって、連続的な一方向への結晶成長を行うことが望ましい。また、このレーザー光の照射時に基板を 200 ~ 450℃ 程度に加熱することによって、さらに結晶化を促進させてもよい。

#### 【0084】

そして、図 2 (C) の 206 で示されるような、基板に平行な方向への結晶成長

が進行した。この結晶成長は、ニッケル元素が導入された開口203の領域から周囲に向かって進行する。この基板に平行な方向への結晶成長を本明細書中では、横成長又はラテラル成長と指称している。

## 【0085】

こうして横成長した領域を有する結晶性珪素膜208を短時間で得ることができた。なお、開口203が形成されている領域207においては、珪素膜の表面から下地界面に向かって、縦成長とよばれる垂直方向への結晶成長が進行する。次いで、ニッケル元素を選択的に導入するための酸化珪素膜であるマスク204を除去した。こうして図2(D)に示す状態を得た。この状態においては、珪素膜中に縦成長領域207、横成長領域208、結晶成長が及ばなかった領域（非晶質状態の領域）209が存在している。

## 【0086】

得られた結晶性珪素膜は、少なくとも一部において、非晶質珪素膜に保持した触媒元素あるいは珪素と触媒元素との化合物が結晶核となり、一様な方向への結晶成長を行うことができた。本実施例の結晶性珪素膜207、208中の結晶は、結晶格子が連続的に連なった結晶となっていた。また、本実施例で得られた結晶性珪素膜をTFTの活性層として用いる場合は、207、208の領域を用いることができ、好ましくは208の領域を用いるとよい。

## 【0087】

〔実施例3〕 本実施例では、実施例1の工程において、レーザー照射を行う工程の直前に非晶質珪素膜中の水素を離脱させる処理を行った例を以下に説明する。なお、途中までは実施例1に示した結晶性珪素膜の作製工程と同一であるので、ここでは異なる点のみについて説明する。なお、本実施例は実施例2との組み合わせが可能である。

## 【0088】

まず、実施例1の作製工程と同一の方法を用いて図1(A)の構成を得る。その後、400℃～500℃、1～2時間の加熱処理を行い、水素濃度を低減させた。以降の工程は、実施例1と同様に作製する。

## 【0089】



本実施例においては、結晶性珪素膜中の水素濃度の低減を行うことができ、良好な結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができた。

## 【0090】

〔実施例4〕 本実施例では、実施例1の工程に加え、触媒元素を導入する工程の直前に非晶質珪素膜中の水素を離脱させる処理を加えた例を以下に説明する。なお、途中までは実施例1に示した結晶性珪素膜の作製工程と同一であるので、ここでは異なる点のみについて説明する。なお、本実施例は実施例1～3のすべてとの組み合わせが可能である。

## 【0091】

まず、実施例1の作製工程と同一の方法を用いて図1(B)の構成を得る。その後、450℃～550℃、1～2時間の加熱処理を行い、結晶化の均一性を左右する水素濃度を低減させた。ただし、500℃以上の加熱処理は、非晶質珪素膜が結晶化してしまうおそれがあるので、注意が必要である。以降の工程は、実施例1と同様に作製する。

## 【0092】

本実施例においては、実施例3と同様に結晶性珪素膜中の水素濃度の低減を行うことができ、良好な結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができた。

## 【0093】

〔実施例5〕 本実施例では、実施例1～4に示す工程とは異なる工程で触媒元素を非晶質珪素膜に導入した例である。本実施例では、非晶質珪素膜上に触媒元素として、ニッケルもしくはニッケル化合物層を形成した。ニッケルもしくはニッケル化合物をスパッタリング法によって成膜する方法を用いた。なお、ニッケルもしくはニッケル化合物層の厚さは必要とするニッケルの量によって決定すればよい。

## 【0094】

なお、本実施例は実施例1～4のすべてとの組み合わせが可能である。

## 【0095】

〔実施例6〕 本実施例では、実施例1～5に示す工程とは異なる工程で触媒元素を非晶質珪素膜に導入した例である。本実施例では、ガス状の有機ニッケルを

熱・光やプラズマによって分解・堆積させる方法（気相成長法）を用いた。なお、有機ニッケル層の厚さは必要とするニッケルの量によって決定すればよい。

【0096】

なお、本実施例は実施例 1～3 のすべてとの組み合わせが可能である。

【0097】

〔実施例 7〕本実施例では、実施例 1～5 に示す工程とは異なる工程で触媒元素を非晶質珪素膜に導入した例である。本実施例では、ニッケルが完全に溶解していなくとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いる。または酸化膜形成用の溶液を用いる。このような溶液としては、東京応化工業株式会社の O C D (Ohka Diffusion Source) がある。この O C D 溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、200℃程度でバークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。この酸化珪素膜中にニッケルを含有させることにより、非晶質珪素膜にニッケルを保持させることができる。

【0098】

なお、本実施例は実施例 1～4 のすべてとの組み合わせが可能である。

【0099】

〔実施例 8〕本実施例は、実施例 1～7 におけるレーザー光に代えて赤外線ランプを利用した場合の例である。赤外線を用いた場合、ガラス基板をあまり加熱せずに珪素膜を選択的に加熱することができる。従って、ガラス基板に対して熱的ダメージを与えずに効果的な加熱処理を行うことができた。

【0100】

なお、本実施例は実施例 1～7 のすべてとの組み合わせが可能である。

【0101】

〔実施例 9〕本実施例では、上記各実施例 1～8 で得られた結晶性珪素膜を用いて薄膜トランジスタ (T F T) を作製し、反射型 L C D 装置を作製する工程を図 3、図 4 に示す。なお、本発明は活性層に用いられる結晶性珪素膜に関する技術であるため、スイッチング素子構造、例えば T F T 構造自体は本実施例に限定されない。

## 【0102】

まず、基板または下地膜の上に上記各実施例を用いて結晶性珪素膜を形成する。そして、結晶性珪素膜を通常のフォトリソ工程でパターンニングして膜厚 50 nm の活性層 302~304 を得た。なお、本実施例では 3 つの TFT のみ記載することになるが実際には 100 万個以上の TFT が画素マトリクス回路内に形成される。

## 【0103】

次に、ゲート絶縁膜 305 として 150 nm の厚さの酸化珪素膜を形成した。ゲート絶縁膜 305 としては酸化珪素膜、窒化珪素膜、酸化窒化珪素膜またはこれらの積層膜を 100~300 nm の膜厚で用いることができる。その後、ゲート絶縁膜上に 0.2wt% のスカンジウムを含有させたターゲットを用いてアルミニウムを主成分とする膜（図示せず）を成膜し、パターンニングによりゲート電極の原型となる島状パターンを形成した。

## 【0104】

本実施例では、ここで特開平 7-135318 号公報に記載された技術を利用した。なお、詳細は同公報を参考にとすると良い。

## 【0105】

まず、上記島状パターン上にパターンニングで使用したレジストマスクを残したまま、3% のシュウ酸水溶液中で陽極酸化を行った。この時、白金電極を陰極として 2~3 mV の化成電流を流し、到達電圧は 8 V とする。こうして、多孔質状の陽極酸化膜 306~308 が形成された。

## 【0106】

その後、レジストマスクを除去した後に 3% の酒石酸のエチレングリコール溶液をアンモニア水で中和した溶液中で陽極酸化を行った。この時、化成電流は 5~6 mV とし、到達電圧は 100 V とすれば良い。こうして、緻密な陽極酸化膜 309~311 が形成された。

## 【0107】

そして、上記工程によってゲート電極 312~314 が画定した。なお、画素マトリクス回路ではゲート電極の形成と同時に 1 ライン毎に各ゲート電極を接続

するゲート線も形成されている。(図3(A))

【0108】

次に、陽極酸化膜306～311及びゲート電極312～314をマスクとしてゲート絶縁膜305をエッチングする。エッチングは $\text{CF}_4$  ガスを用いたドライエッチング法により行った。これにより315～317で示される様な形状のゲート絶縁膜が形成された。

【0109】

そして、陽極酸化膜306～308をエッチングにより除去し、この状態で一導電性を付与する不純物イオンをイオン注入法またはプラズマドーピング法により添加する。この場合、画素マトリクス回路をN型TFTで構成するならばP(リン)イオンを、P型TFTで構成するならばB(ボロン)イオンを添加すれば良い。

【0110】

なお、上記不純物イオンの添加工程は2度に分けて行う。1度目は80keV程度の高加速電圧で行い、ゲート絶縁膜315～317の端部(突出部)の下に不純物イオンのピークがくる様に調節する。そして、2度目は5keV程度の低加速電圧で行い、ゲート絶縁膜315～317の端部(突出部)の下には不純物イオンが添加されない様に調節する。

【0111】

こうしてTFTのソース領域318～320、ドレイン領域321～323、低濃度不純物領域(LDD領域とも呼ばれる)324～326、チャネル形成領域327～329が形成された。(図3(B))

【0112】

この時、ソース/ドレイン領域は300～500 $\Omega$ /□のシート抵抗が得られる程度に不純物イオンを添加することが好ましい。また、低濃度不純物領域はTFTの性能に合わせて最適化を行う必要がある。また、不純物イオンの添加工程が終了したら熱処理を行い、不純物イオンの活性化を行った。

【0113】

次に、第1の層間絶縁膜330として酸化珪素膜を400nmの厚さに形成し、そ

の上にソース配線（ソース電極を含む）331～333、ドレイン配線（ドレイン電極を含む）334～336を形成した。（図3（C））また、第1の層間絶縁膜としては酸化珪素膜の他に酸化窒化珪素あるいは他の絶縁材料を使用することが可能である。

【0114】

次に、第2の層間絶縁膜337として有機樹脂膜を0.5～1  $\mu\text{m}$ の厚さに形成する。また、第2の層間絶縁膜337として、酸化珪素膜、酸化窒化珪素膜、有機性樹脂膜等を用いることも可能である。有機性樹脂膜としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド、アクリル等を用いることができる。本実施例では、アクリル膜を1  $\mu\text{m}$ の厚さに成膜した。（図3（D））

【0115】

なお、第2の層間絶縁膜337を形成した後、CMP研磨等の平坦化処理を施す工程としてもよい。

【0116】

次に、パターニングを施して、コンタクトホールを形成し、1wt%のチタンを添加したアルミニウム膜を100nmの厚さに成膜し、パターニングにより画素電極338～340を形成する。勿論、他の金属材料を用いても構わない。

【0117】

次に、画素電極338～340を覆って画素電極を保護する絶縁層341を形成する。なお、本実施例の様にソース配線331～333上に境界部が形成される様に画素電極を形成すると、ソース配線331～333がブラックマスクとして機能する。

【0118】

以上の様にして、画素マトリクス回路が完成する。実際には画素TFTを駆動する駆動回路等も同一基板上に同時形成される。この様な基板は通常TFT側基板またはアクティブマトリクス基板と呼ばれる。本明細書中ではアクティブマトリクス基板のことを第1の基板と呼ぶことにする。

【0119】

第1の基板が完成したら、透光性基板344に対向電極343を形成した対向

基板（本明細書中ではこの基板を第2の基板と呼ぶことにする）を貼り合わせ、それらの間に液晶層342を挟持する。こうして、図4（B）に示す反射型LCDが完成する。

#### 【0120】

なお、本実施例では、一例として反射型LCDを作製したが、特に限定されない。例えば、画素電極の材料として透明導電膜（ITO、 $\text{SnO}_2$ 等）を用い、TFTへの光を遮光する遮光膜等を設ける等の工程の追加または画素電極のパターニングの変更等を適宜行えば透過型のLCDを容易に作製することが可能である。

#### 【0121】

なお、このセル組み工程は公知の方法に従って行えば良い。また、液晶層に二色性色素を分散させたり、対向基板にカラーフィルターを設けたりすることも可能である。その様な液晶層の種類、カラーフィルターの有無等はどの様なモードで液晶を駆動するかによって変化するので実施者が適宜決定すれば良い。

#### 【0122】

〔実施例10〕本実施例では、上記各実施例1～9で得られる結晶性珪素膜の膜中に存在する触媒元素（珪素の結晶化を助長する）をゲッタリングする工程においてハロゲン元素を用いた例を図5に示す。

#### 【0123】

まず、実施例1に示した工程により基板上に結晶性珪素膜を形成するが、ここでは、石英基板500上に形成された非晶質珪素膜501の表面にニッケルを含む酢酸塩水溶液502を塗布した。（図5（A））なお、ガラス基板を用いる場合は、後のゲッタリング工程における加熱温度を基板の歪点以下に設定する必要がある。

#### 【0124】

この状態において、図示しないスピンコータを用いて余分な溶液を吹き飛ばした。このようにしてニッケル元素が非晶質珪素膜の表面に接して保持した状態とした。なお、後の工程における不純物の残留を考慮すると、炭素を含まないニッケル塩を含む溶液、例えば硫酸ニッケル溶液を用いることが望ましい。

## 【0125】

次に、実施例 1 に示した工程により、レーザー光の照射を行い、触媒元素を拡散すると同時に非晶質珪素膜を結晶化させて結晶性珪素膜 503 を得た。(図 5 (B)) 本実施例では、大面積にレーザー照射可能な、大出力エネルギーを持ったレーザー装置(ソプラ社製の SAE LC)を用いて、一度の照射(1 ショット)で約  $7\text{ cm} \times 10\text{ cm}$  の領域にレーザー照射を行った。レーザー光としては、XeCl エキシマレーザーを用いたが他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、エネルギー密度が  $100 \sim 800\text{ mJ/cm}^2$ 、本実施例では  $300\text{ mJ/cm}^2$  とした。

## 【0126】

その後、結晶化のためのレーザー光照射工程が終了したら、パターニングを行い、良好な結晶性を有する領域からなる島状半導体層 504 (TFT の活性層として用いる)を形成する。

## 【0127】

次いで、加熱処理によって結晶性珪素膜の表面に酸化膜 505 を形成した。(図 5 (D)) この時、結晶性珪素膜に残存したニッケル元素が熱酸化膜中にゲッターリングされている。この加熱処理は処理雰囲気中にハロゲン元素を含ませ、ハロゲン元素による金属元素のゲッターリング効果を利用するものである。なお、ハロゲン元素によるゲッターリング効果を十分に得るためには、上記加熱処理を  $700^\circ\text{C}$  を超える温度で行なうことが好ましい。この温度以下では処理雰囲気中のハロゲン化合物の分解が困難となり、ゲッターリング効果が得られなくなる恐れがある。そのため加熱処理温度を好ましくは  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  (代表的には  $950^\circ\text{C}$ ) とし、処理時間は  $0.1 \sim 6\text{ hr}$ 、代表的には  $0.5 \sim 1\text{ hr}$  とする。代表的な実施例としては酸素雰囲気中に対して塩化水素 (HCl) を  $0.5 \sim 10$  体積% (本実施例では 3 体積%) の濃度で含有させた雰囲気中において、 $950^\circ\text{C}$ 、30 分の加熱処理を行えば良い。また、ハロゲン元素を含む化合物としては HCl ガス以外にも HF、 $\text{NF}_3$ 、HBr、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{Br}_2$  等のハロゲン元素を含む化合物から選ばれた一種または複数種のものを用いることが出来る。また、上記ゲッターリング処理はニッケル以外の他の金属元素にも効果的である。珪素膜中に混

入しうる金属元素としては、主に成膜チャンバーの構成元素（代表的にはアルミニウム、鉄、クロム等）が考えられるが、上記ゲッタリング処理を行なえば、それら金属元素の濃度も  $5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  以下（好ましくは  $2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$  以下）にすることが可能である。なお、上記ゲッタリング工程の詳細は特開平 9-312260 号公報を参考にするといよい。

## 【0128】

なお、上記パターニング工程を行わずに、上記ゲッタリング工程を施す構成としてもよい。

## 【0129】

次いで、そのゲッタリング工程後、高濃度にニッケル元素を含有した熱酸化膜を除去した。（図 5（E））このようにすることにより、基板上に高い結晶性を有するとともに、ニッケル元素の濃度の低い結晶性珪素膜が得られた。

## 【0130】

なお、本実施例は実施例 1～9 のすべてとの組み合わせが可能である。

## 【0131】

〔実施例 11〕 実施例 10 では珪素の結晶化を助長する触媒元素をゲッタリングする工程においてハロゲン元素を用いる例を示した。本実施例では、触媒元素のゲッタリング工程にリン元素を用いる例を図 6 に示す。なお、ボロン元素を用いることも可能である。

## 【0132】

まず、実施例 1 に示した工程により基板上に結晶性珪素膜を形成するが、ここでは、石英基板 600 上に形成された非晶質珪素膜 601 の表面にニッケルを含有する硫酸ニッケル溶液 602 を塗布した。（図 6（A））なお、ガラス基板を用いる場合は、後のゲッタリング工程における加熱温度を基板の歪点以下に設定する必要がある。

## 【0133】

この状態において、図示しないスピncerを用いて余分な溶液を吹き飛ばした。このようにしてニッケル元素が非晶質珪素膜の表面に接して保持した状態とした。



## 【0134】

次に、実施例 1 に示した工程により、レーザー光の照射を行い、結晶性珪素膜 603 を得た。(図 6 (B)) 本実施例では、大面積にレーザー照射可能な、大出力エネルギーを持ったレーザー装置(ソブラ社製のVEL)を用いて、一度の照射(1ショット)で約  $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$  の領域にレーザー照射を行った。レーザー光としては、XeClエキシマレーザーを用いたが他のレーザーであってもよい。レーザー光の照射条件は、パルス幅が  $200\text{ nsec}$  以上、好ましくは  $600\text{ nsec} \sim 1\text{ msec}$ 、エネルギー密度が  $100 \sim 500\text{ mJ/cm}^2$ 、本実施例では  $280\text{ mJ/cm}^2$  とした。本実施例では、上記範囲のパルス幅を得るために、特開平 6-132219 号公報に記載された技術を利用した。なお、詳細は同公報を参考にするといよい。

## 【0135】

リン元素を用いる場合、活性層となる領域以外の領域 605 にリンを添加する。リンの添加方法としては、触媒元素を用い、レーザー光の照射によって結晶化させた後、活性層となる領域を覆うレジスト 604 を形成する。次に、リンイオンをスパインコーティングによる溶液塗布、またはイオンドーピング法によって注入する。(図 6 (C)) なお、図 6 (C) 中の 605 で示される領域にリンイオンが注入される。

## 【0136】

その後、 $400 \sim 1050^\circ\text{C}$  (好ましくは  $600 \sim 750^\circ\text{C}$ ) の温度で、 $1\text{ min} \sim 20\text{ hr}$  (典型的には  $30\text{ min} \sim 3\text{ hr}$ ) の加熱処理を行う。(図 6 (D)) この加熱処理によりリンを添加した領域 151 に触媒元素がゲッタリングされるので、領域 606 中の触媒元素の濃度は  $5 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$  以下にまで低減される。なお、上記ゲッタリング工程の詳細は特願平 9-94607 号公報を参考にするといよい。

## 【0137】

こうして、ゲッタリング工程を終えたら、リンを添加した領域以外の領域を利用して活性層 607 を形成する。(図 6 (E))

## 【0138】

勿論、図 6 (D) の工程後、ハロゲン元素を含む雰囲気中で加熱処理(ゲッタリ

ング処理)を行えば、本実施例のリン元素によるゲッタリング効果とハロゲン元素によるゲッタリング効果との相乗効果が得られる。

【0139】

なお、本実施例は実施例1～10のすべてとの組み合わせが可能である。

【0140】

【実施例12】本実施例では、アクティブマトリクス駆動を行うための半導体素子として、実施例9で示したTFETとは異なる構造のTFETを利用する場合の例について説明する。なお、本実施例で説明する構造のTFETは実施例1～11に対しても容易に適用することができる。

【0141】

実施例9では代表的なトップゲート型TFETであるコプレーナ型TFETを一例として記載したが、ボトムゲート型TFETであっても構わない。図7に示すのはボトムゲート型TFETの代表例である逆スタガ型TFETを用いた例である。

【0142】

図7において、701はガラス基板、702、703はゲート電極、704はゲート絶縁膜、705、706は活性層である。本実施例において、活性層は、上記各実施例で作製された結晶性珪素膜を用いて形成した。活性層705、706は意図的に不純物を添加しない珪素膜で構成される。

【0143】

また、707、708はソース配線(ソース電極を含む)、709、710はドレイン配線(ドレイン電極を含む)であり、711、712はチャネルストッパー(またはエッチングストッパー)となる窒化珪素膜である。即ち、活性層705、706のうち、チャネルストッパー711、712の下に位置する領域が実質的にチャネル形成領域として機能する。

【0144】

以上までが逆スタガ型TFETの基本構造である。

【0145】

そして、この様な逆スタガ型TFETを有機性樹脂膜でなる層間絶縁膜713で覆い、その上に反射性を有する金属材料からなる画素電極714、715、71

6を形成し、絶縁膜717を形成する構成とする。

【0146】

以上の様にして、画素マトリクス回路を有する第1の基板が完成する。

【0147】

〔実施例13〕 本実施例は、ゲート電極として導電性を有する珪素膜を用いた、いわゆるシリコンゲートTFTに適用した場合の例である。基本的な構成は実施例9で作製したTFTとほぼ同様であるので、相違点のみに着目して説明する。

【0148】

図8において、810はチャネル領域、811はNチャネル型TFTのゲート電極、812はPチャネル型TFTのゲート電極、813は画素TFTのゲート電極である。ゲート電極811～813はリンまたは砒素を添加したN型ポリシリコン膜、或いはボロンまたはインジウムを添加したP型ポリシリコンを用いる。チャネル領域810は、上記各実施例で得られた結晶性珪素膜を用いる。

【0149】

また、CMOS回路ではNチャネル型TFTにN型ポリシリコンゲートを用い、Pチャネル型TFTにP型ポリシリコンゲートを用いたデュアルゲート型CMOS回路を構成しても良い。

【0150】

この様にゲート電極として珪素膜を用いる利点としては、耐熱性が高いこと、珪素膜であるので扱いが容易であることなどが挙げられる。また、金属膜との反応を利用してサリサイド構造（ポリサイド構造も含む）をとることができる。

【0151】

そのためには、ゲート電極811～813を形成した後にサイドウォール814～816を形成する。そして、チタン、タングステン等の金属膜（図示せず）を成膜し、加熱処理を行って金属シリサイド817～819を形成する。金属シリサイド817～819はソース／ドレイン領域およびゲート電極の一部に形成される。

【0152】

この様にサイドウォール等を用いて自己整合的に金属シリサイドを形成する構造をシリサイド構造と呼ぶ。この様な構造とすると取り出し電極（ソース／ドレイン電極等）とのオーミック接触が良好なものとなるので有効である。

【0153】

以上の様にして、画素マトリクス回路を有する第1の基板が完成する。

【0154】

なお、上記各実施例で示したシリコンゲート型、トップゲート型またはボトムゲート型TFT以外にも、薄膜ダイオード、MIM素子、バリスタ素子等を用いたアクティブマトリクスディスプレイに対しても本発明は適用できる。

【0155】

以上、上記各実施例に示した様に、本発明はあらゆる構造の半導体素子を用いた反射型・透過型LCDに対して適用可能である。

【0156】

〔実施例14〕 実施例1～13に示した構成を含む第1の基板（素子形成側基板）を用いてAMLCDを構成した場合の例について説明する。ここで本実施例のAMLCDの外観を図9に示す。

【0157】

図9（A）において、901はアクティブマトリクス基板であり、画素マトリクス回路902、ソース側駆動回路903、ゲート側駆動回路904が形成されている。駆動回路はN型TFTとP型TFTとを相補的に組み合わせたCMOS回路で構成することが好ましい。また、905は対向基板である。

【0158】

図9（A）に示すAMLCDはアクティブマトリクス基板901と対向基板905とが端面を揃えて貼り合わされている。ただし、ある一部だけは対向基板905を取り除き、露出したアクティブマトリクス基板に対してFPC（フレキシブル・プリント・サーキット）906を接続してある。このFPC906によって外部信号を回路内部へと伝達する。

【0159】

また、FPC906を取り付ける面を利用してICチップ907、908が取

り付けられている。これらの IC チップはビデオ信号の処理回路、タイミングパルス発生回路、 $\gamma$  補正回路、メモリ回路、演算回路など、様々な回路をシリコン基板上に形成して構成される。図 9 (A) では 2 個取り付けられているが、1 個でも良いし、さらに複数個であっても良い。

## 【0160】

また、図 9 (B) の様な構成もとりうる。図 9 (B) において図 9 (A) と同一の部分は同じ符号を付してある。ここでは図 9 (A) で IC チップが行っていた信号処理を、同一基板上に TFT でもって形成されたロジック回路 909 によって行う例を示している。この場合、ロジック回路 909 も駆動回路 903、904 と同様に CMOS 回路を基本として構成される。

## 【0161】

また、カラーフィルターを用いてカラー表示を行っても良いし、ECB (電界制御複屈折) モード、GH (ゲストホスト) モードなどで液晶を駆動し、カラーフィルターを用いない構成としても良い。

## 【0162】

【実施例 15】 本発明の構成は、AMLCD 以外にも他の様々な電気光学装置や半導体回路に適用することができる。例えば、AMLCD 以外の電気光学装置としては EL (エレクトロルミネッセンス) 表示装置やイメージセンサ等を挙げることができる。また、半導体回路としては、IC チップで構成されるマイクロプロセッサの様な演算処理回路、携帯機器の入出力信号を扱う高周波モジュール (MMIC など) が挙げられる。

## 【0163】

この様に本発明は絶縁ゲート型 TFT で構成される回路によって機能する全ての半導体装置に対して適用することが可能である。

## 【0164】

【実施例 16】 実施例 14 に示した AMLCD は、様々な電子機器のディスプレイとして利用される。なお、本実施例に挙げる電子機器とは、アクティブマトリクス型液晶表示装置を搭載した製品と定義する。

## 【0165】

その様な電子機器としては、ビデオカメラ、スチルカメラ、プロジェクター、プロジェクションTV、ヘッドマウントディスプレイ、カーナビゲーション、パーソナルコンピュータ（ノート型を含む）、携帯情報端末（モバイルコンピュータ、携帯電話等）などが挙げられる。それらの一例を図10に示す。

【0166】

図10（A）は携帯電話であり、本体2001、音声出力部2002、音声入力部2003、表示装置2004、操作スイッチ2005、アンテナ2006で構成される。本発明は音声出力部2002、音声入力部2003、表示装置2004等に適用することができる。

【0167】

図10（B）はビデオカメラであり、本体2101、表示装置2102、音声入力部2103、操作スイッチ2104、バッテリー2105、受像部2106で構成される。本発明は表示装置2102、音声入力部2103、受像部2106に適用することができる。

【0168】

図10（C）はモバイルコンピュータ（モービルコンピュータ）であり、本体2201、カメラ部2202、受像部2203、操作スイッチ2204、表示装置2205で構成される。本発明は受像部2203、表示装置2205等に適用できる。

【0169】

図10（D）はヘッドマウントディスプレイであり、本体2301、表示装置2302、バンド部2303で構成される。本発明は表示装置2302に適用することができる。

【0170】

図10（E）はリア型プロジェクターであり、本体2401、光源2402、表示装置2403、偏光ビームスプリッタ2404、リフレクター2405、2406、スクリーン2407で構成される。本発明は表示装置2403に適用することができる。

【0171】

図 10 (F) はフロント型プロジェクターであり、本体 2501、光源 2502、表示装置 2503、光学系 2504、スクリーン 2505 で構成される。本発明は表示装置 2503 に適用することができる。

【0172】

以上の様に、本発明の適用範囲は極めて広く、あらゆる分野の電子機器に適用することが可能である。また、他にも電光掲示盤、宣伝広告用ディスプレイなどにも活用することができる。

【0173】

【発明の効果】

以上の通り、本発明によれば、短時間で広い範囲にわたって優れた結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができる。また、これらの結晶性珪素膜を用いて、より信頼性が高く、優れた性能を備えた半導体装置が得られる。

【0174】

また、本発明を用いて得られる結晶性珪素膜の結晶は、結晶格子が連続性を有しており、従来の方法（固相成長法、レーザーアニール法、触媒元素を添加し加熱する方法等）で得られる結晶性珪素膜と比較して、優れた均一性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施例を示す工程図（実施例 1）

【図 2】 本発明の一実施例を示す工程図（実施例 2）

【図 3】 本発明の結晶性珪素膜を用いた TFT の作製工程図（実施例 9）

【図 4】 本発明の結晶性珪素膜を用いた TFT の作製工程図（実施例 9）

【図 5】 本発明の一実施例を示す工程図（実施例 10）

【図 6】 本発明の一実施例を示す工程図（実施例 11）

【図 7】 本発明に係る結晶性珪素膜を用いたボトム型の薄膜トランジスタの断面構造図。（実施例 12）

【図 8】 本発明に係る結晶性珪素膜を用いたシリコンゲート型の薄膜トランジスタの断面構造図。（実施例 13）

【図 9】 AMLCD の外観図（実施例 14）

【図 10】 電子機器の一例を示す図（実施例 16）

【図 11】 本発明のレーザー光照射による結晶化工程における全体概略図

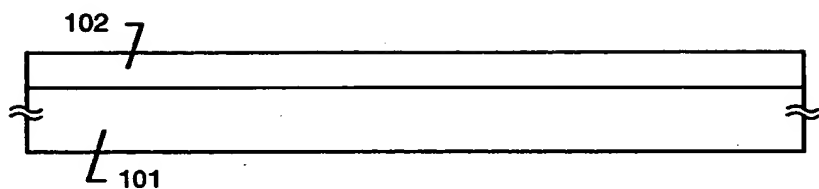
【符号の説明】

101	基板
102	非晶質珪素膜
103	触媒元素含有層
104	結晶性珪素膜
201	基板
202	非晶質珪素膜
203	開口
204	マスク
205	水溶液の膜（ニッケル溶液）
206	結晶成長方向
207	縦成長領域
208	横成長領域
209	結晶成長が及ばなかった領域（非晶質状態の領域）

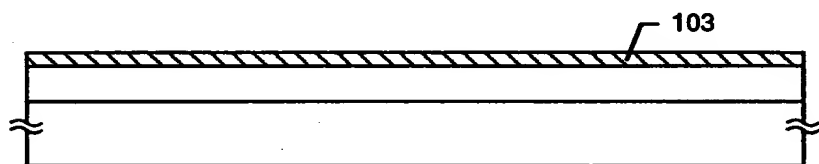


【書類名】 図面

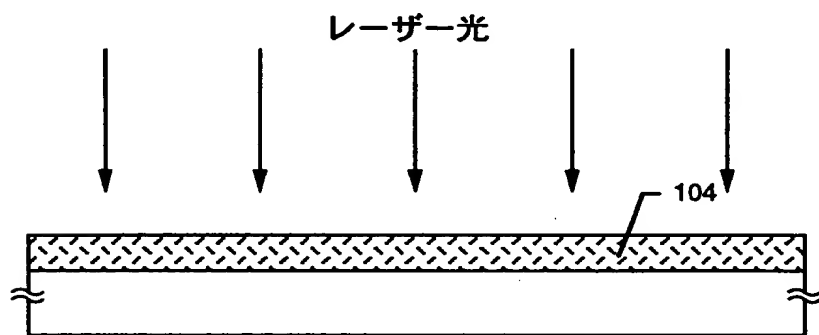
【図 1】



(A) 非晶質珪素膜の成膜工程



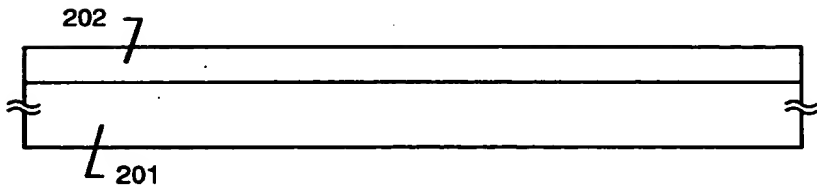
(B) 触媒元素の導入工程



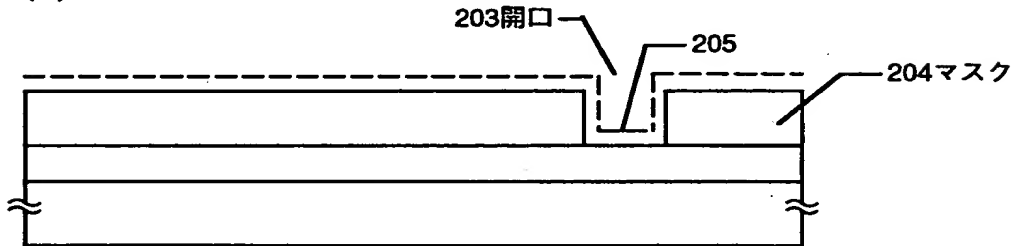
(C) レーザー照射による結晶化工程

101：基板 102：非晶質珪素膜  
103：触媒元素含有層 104：結晶性珪素膜

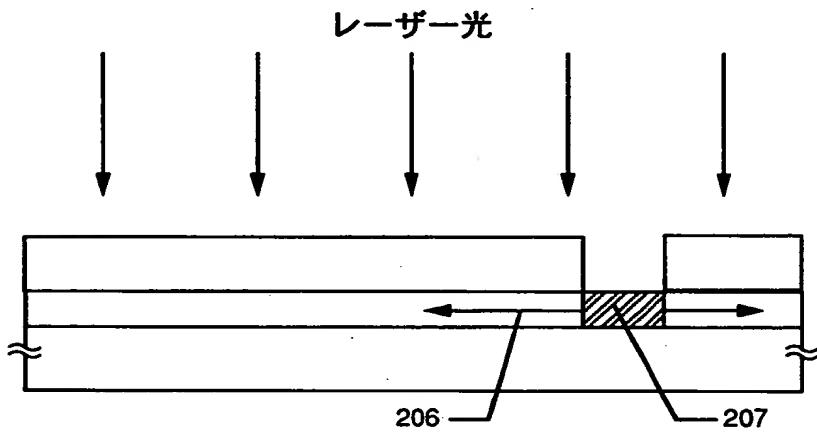
【図 2】



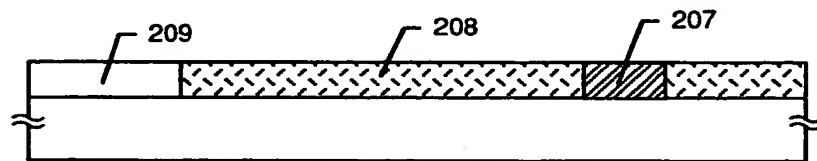
(A) 非晶質珪素膜の成膜工程



(B) マスク形成・触媒元素の導入工程



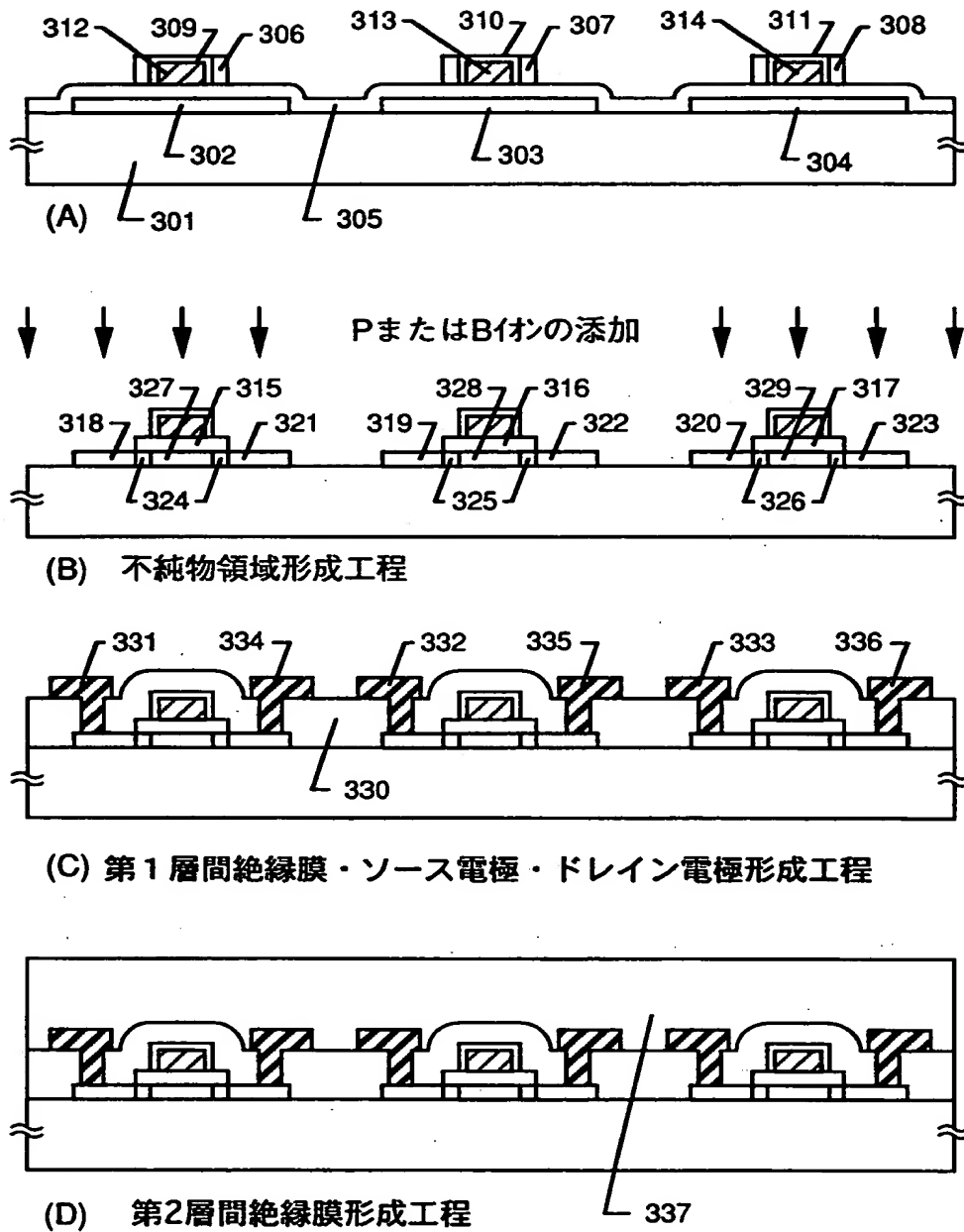
(C) レーザー照射による結晶化工程



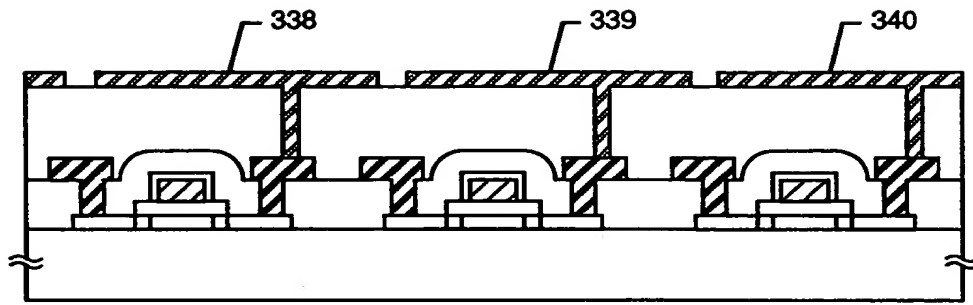
(D) マスクの除去工程

201：基板 202：非晶質珪素膜 203：開口  
204：マスク 205：触媒元素含有層 206：結晶成長方向

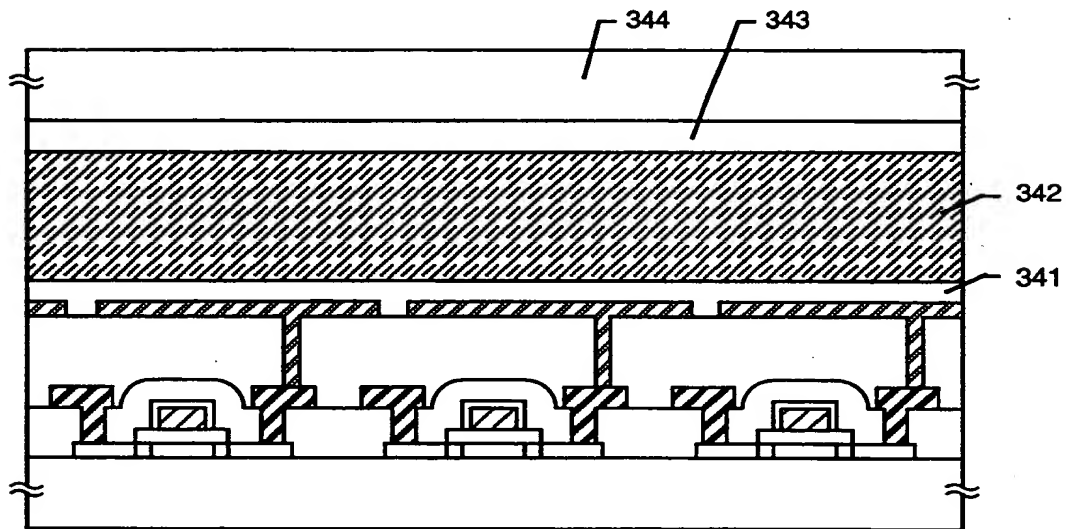
【図 3】



【図4】

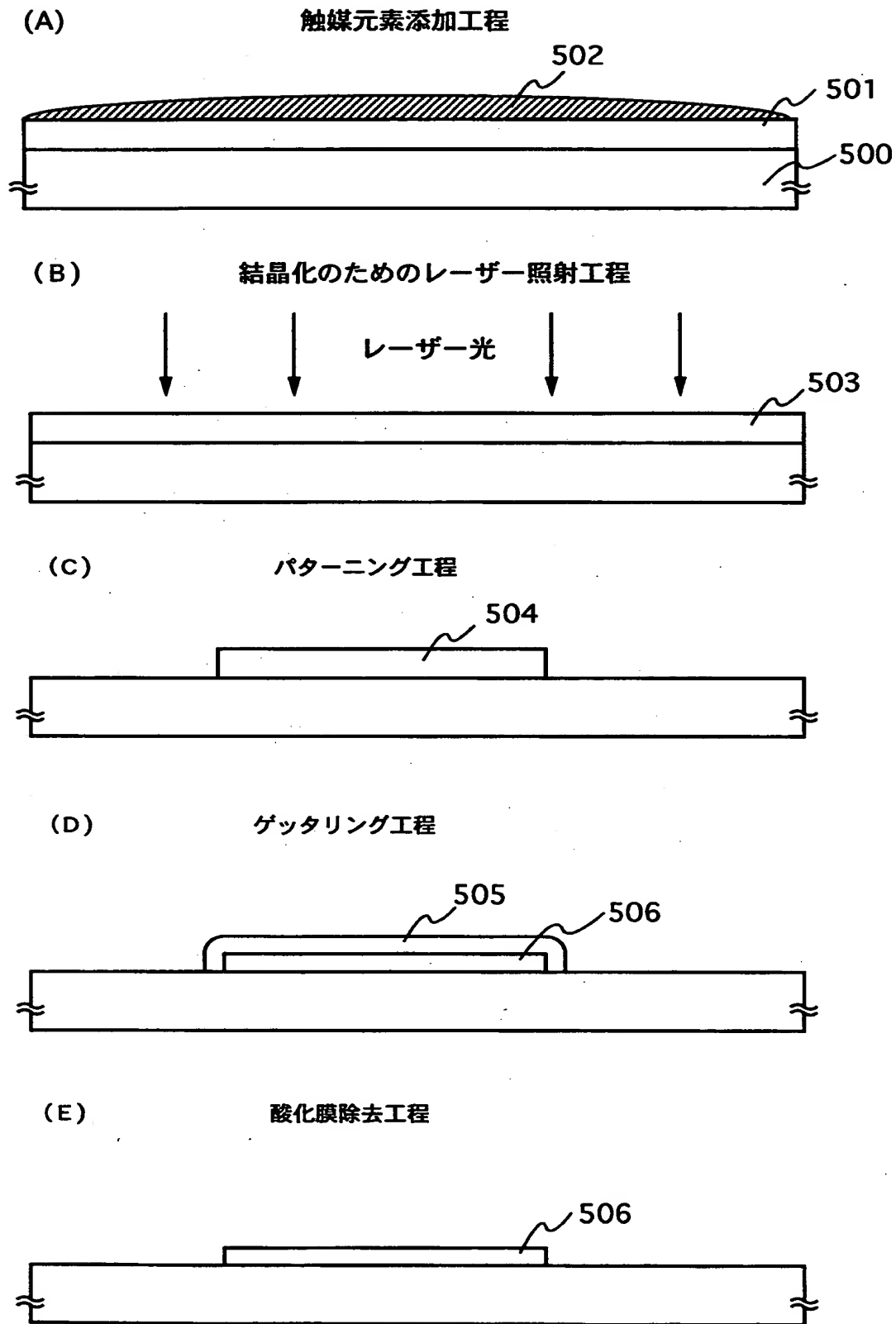


(A) 画素電極338~340の形成工程



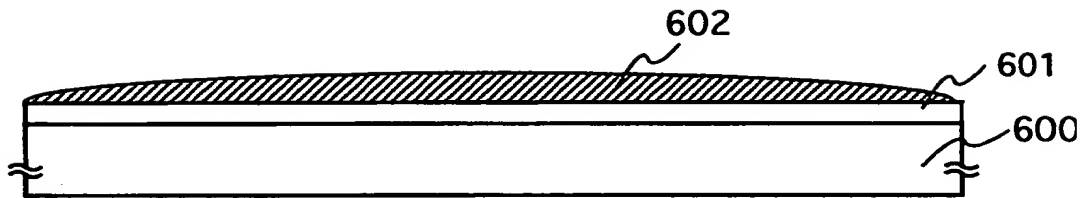
(B)

【図5】

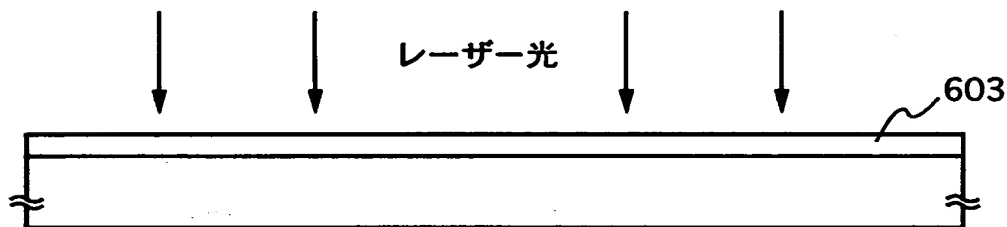


【図 6】

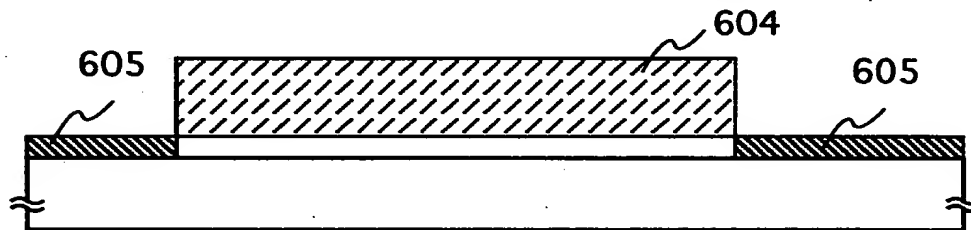
(A) 触媒元素添加工程



(B) 結晶化のためのレーザー照射工程



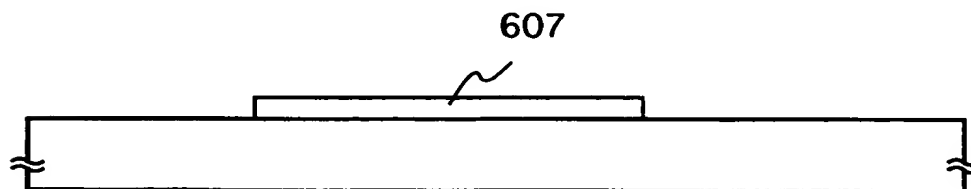
(C) リンイオンまたはボロンイオンの導入工程



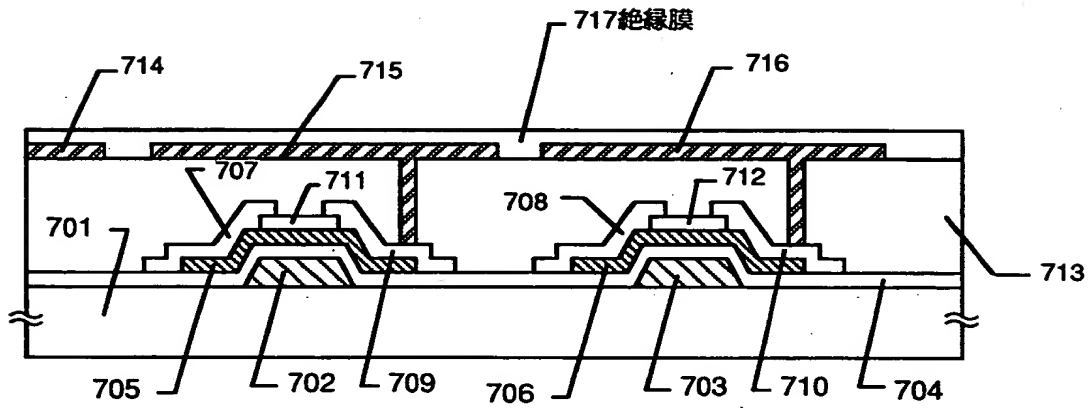
(D) ゲッターリング工程



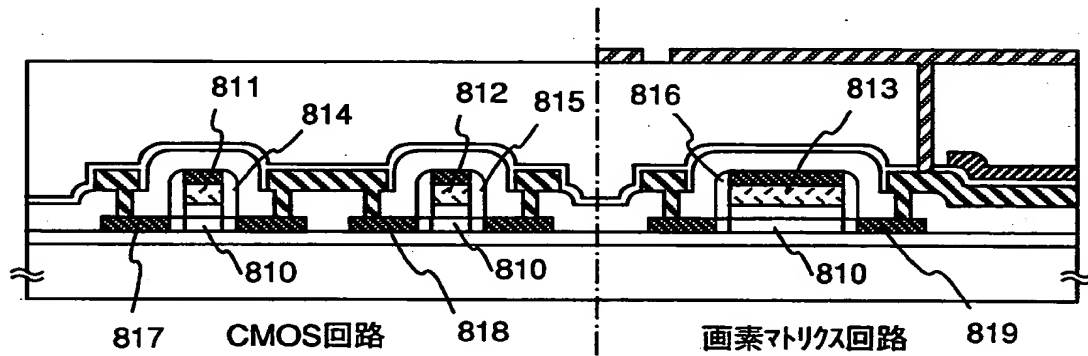
(E) パターニング工程



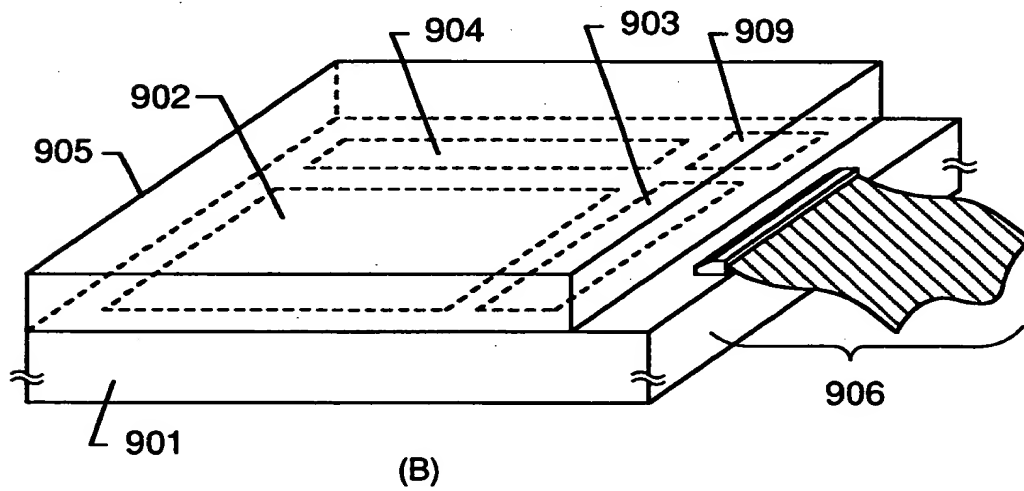
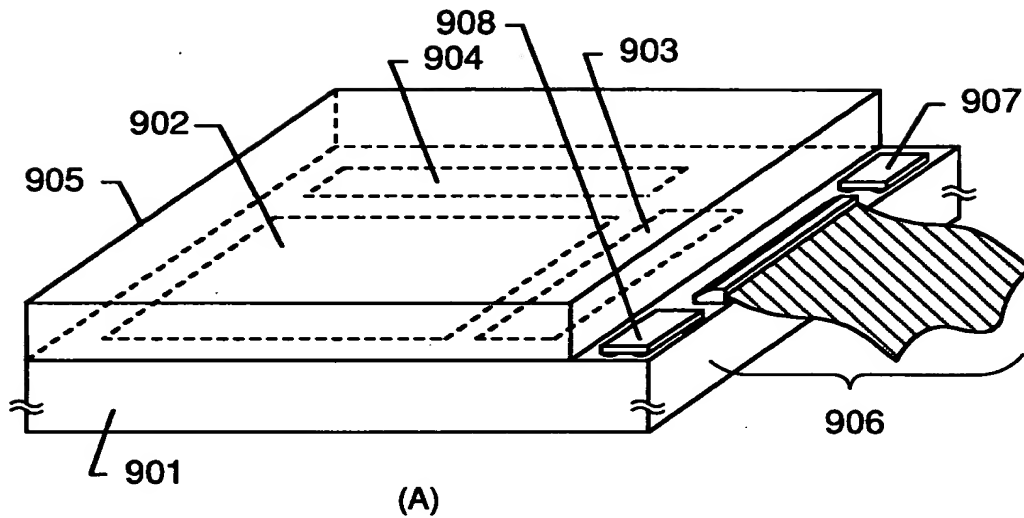
【図 7】



【図 8】



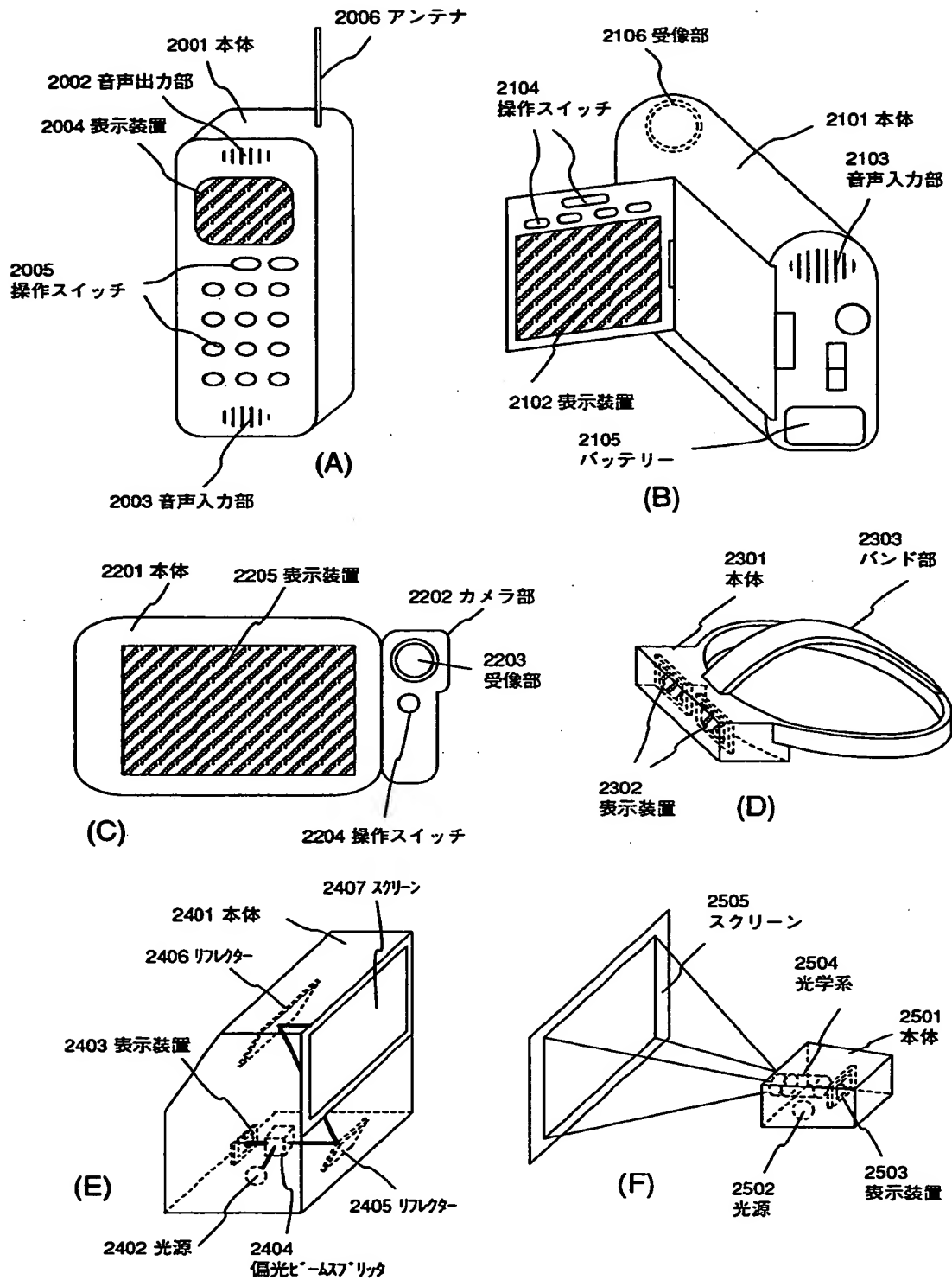
【図 9】



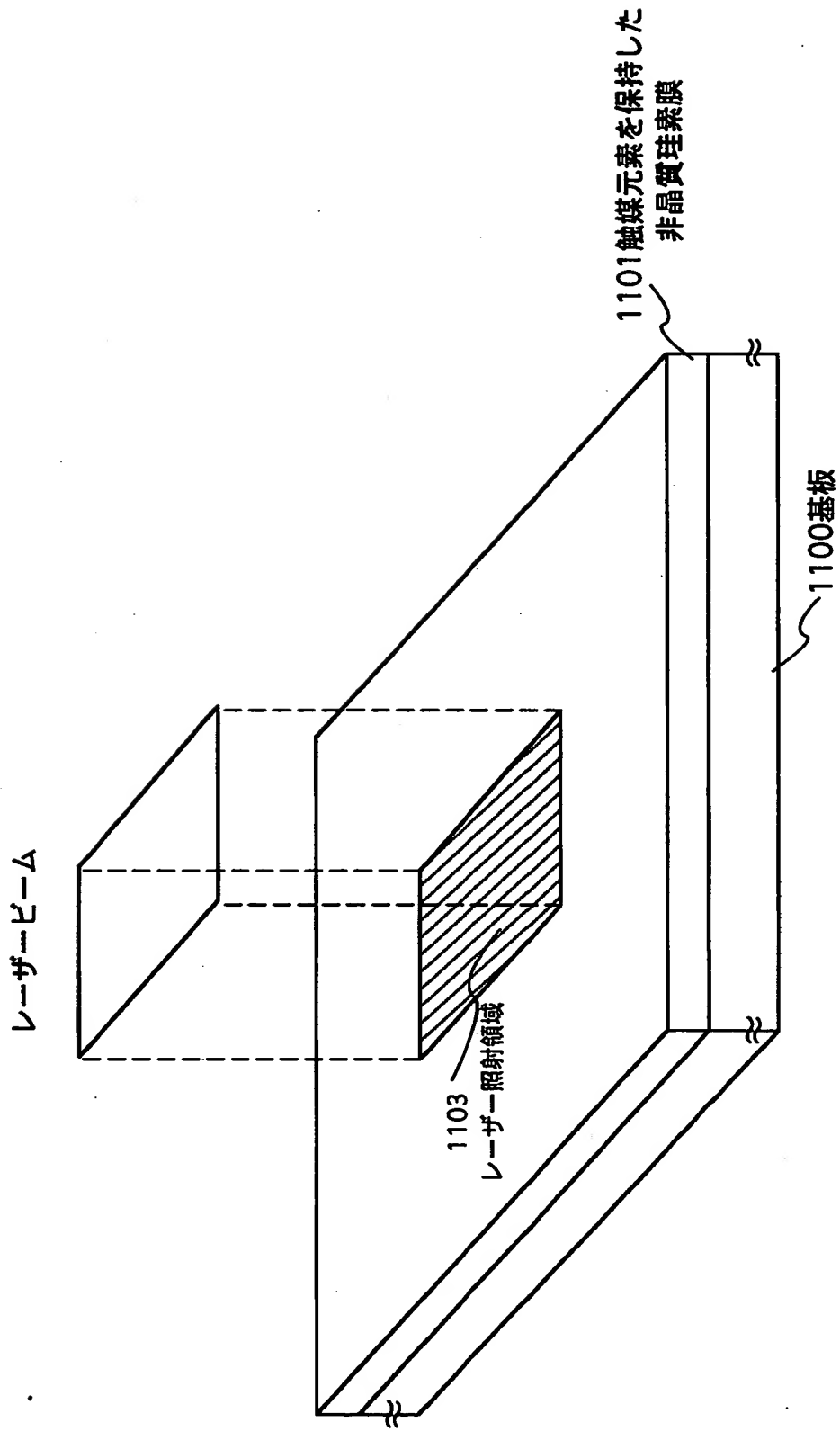
901 : アクティブマトリクス基板 902 : 画素マトリクス回路  
 903 : ソース側駆動回路 904 : ゲイト側駆動回路 905 : 対向基板  
 906 : FPC 907、908 : ICチップ 909 : ロジック回路

【図 10】





【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、非晶質珪素膜を短時間で結晶化して、広い面積にわたって高い結晶性を有する結晶性珪素膜の新規で且つ極めて有用な作製方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 ワンショットで大面積の照射領域を有するレーザー光を、意図的に触媒元素を導入した非晶質珪素膜に照射することにより結晶化させ、結晶性珪素膜を得る。

【選択図】 図1

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000153878

【住所又は居所】

神奈川県厚木市長谷 398 番地

【氏名又は名称】

株式会社半導体エネルギー研究所

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000153878]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県厚木市長谷398番地
氏 名	株式会社半導体エネルギー研究所